

## CRYSTAL GROWING DEVICE

Patent Number: JP5024971  
Publication date: 1993-02-02  
Inventor(s): KUBO TAKAYUKI; others: 04  
Applicant(s):: SUMITOMO METAL IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP5024971  
Application Number: JP19910018558 19910212  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B15/12 ; H01L21/208  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To allow the free control of the quantity of the oxygen to be taken into a single crystal by forming ruggedness on the inside surface of a crucible consisting of two layers; inside and outside layers, at the time of growing the single crystal by using a seed crystal from the molten raw material in the crucible.

**CONSTITUTION:** The crucible 21 consisting of the double structures consisting of the outside layer 21 made of graphite and the inside layer 11a made of quartz is disposed in a vacuum vessel 24 and the melt 17 of the raw material for producing the single crystal is put therein and is heated by a heater 12 by which the raw material is maintained in a molten state. A solid layer of an unmolten state is formed in the bottom of the crucible 21. The seed single crystal 15 mounted to a pulling up shaft 14 is immersed into the molten raw material 17 and is gradually pulled up while the single crystal is kept rotated to allow the single crystal 16 to grow by the molten raw material 17. Rugged grooves 25 are formed on the inside surface of the outside layer 21b made of the graphite of the crucible 21 in such a case, by which the inside layer 11a made of the quartz is thermally deformed and the rugged grooves similar to the rugged grooves of the inside surface of the outside layer 21 are formed. The contact surface of the inside surface of the inside layer 11a made of the quartz and the molten raw material 17 is increased and the concn. of the oxygen in the single crystal 16 to be pulled up is increased. The control of the concn. of the oxygen in the single crystal 16 is allowed by changing the shapes of the grooves.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Ref. #14  
99-3590 (2702)  
Hariprasad Sreedharamurthy  
09/757,121

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-24971

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 3 0 B 15/12

H 0 1 L 21/208

識別記号

庁内整理番号

9151-4G

P 7353-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-18558

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 久保 高行

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 宮原 俊二

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 藤原 俊幸

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

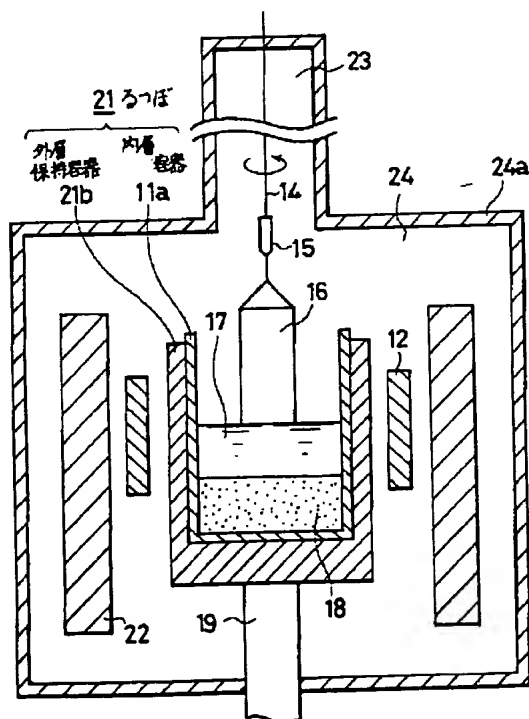
(74) 代理人 弁理士 井内 龍二 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶成長装置

(57) 【要約】

るつぼ21の外層保持容器21bの内表面に凹凸25を形成することにより、結晶用原料の熔融時に内層容器11aを上記凹凸25に従って変形させる。このことにより内層容器11aの内表面積が大きくなり、内層容器11aの内表面と熔融層17の熔融液との接触面積が大きくなる。従って引き上げた単結晶16に取り込まれる酸素濃度を増大させることができ、また外層保持容器21bの内表面の凹凸25の形成具合を制御することによって、引き上げた単結晶16に取り込まれる酸素濃度を制御することができる。さらに内層容器11a内表面の変形によって、熔融層17下部の固体層18が係止され、単結晶16引き上げ中における固体層18の浮上を防止することができるため、品質がより向上した単結晶16を製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英製の内層容器と該内層容器を保持する黒鉛製の外層保持容器とから構成され、前記内層容器内に結晶用原料が充填されるるつぼを備えた結晶成長装置において、前記外層保持容器の内表面に凹凸が形成されていることを特徴とする結晶成長装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶成長装置に関し、より詳しくは例えば半導体材料として使用されるシリコン単結晶等の結晶を成長させる結晶成長装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 単結晶を成長させるには種々の方法があるが、その中にチョクラルスキー法（CZ法）等の回転引き上げ法がある。図4は従来の回転引き上げ法に用いられる結晶成長装置の模式的断面図であり、図中11はるつぼを示している。るつぼ11は有底円筒状の石英製の内層容器11aと、この内層容器11aの外側に嵌合された、図6に示したような有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器11bとから構成されており、るつぼ11の外側には抵抗加熱式のヒータ12が同心円筒状に配設されている。るつぼ11内にはこのヒータ12により溶解させた結晶用原料、つまり原料の熔融液13が充填されており、るつぼ11の中心軸上には、例えば図中矢印方向に所定速度で回転する引き上げ棒、ワイヤー等からなる引き上げ軸14が配設されている。また、るつぼ11は引き上げ軸14と同一軸心で所定速度で回転するつぼ支持軸19により支持されている。そして、引き上げ軸14の先に取り付けられた種結晶15を熔融液13の表面に接触させ、引き上げ軸14を結晶成長に合わせて回転させつつ上方へ引き上げていくことにより、熔融液13が凝固して形成される単結晶16を成長させている。

【0003】 ところで、半導体単結晶をこの回転引き上げ法で成長させる場合、単結晶16の電気抵抗率、電気伝導型を調整するために、引き上げ前に熔融液13中に不純物元素を添加することが多い。このため、添加した不純物が単結晶16の結晶成長方向に沿って偏析するという現象が生じ、その結果、結晶成長方向に均一な電気的特性を有する単結晶16が得られないという問題があった。

【0004】 この偏析は、単結晶16のある点での凝固開始時の不純物濃度と凝固終了時の不純物濃度との比、つまり凝固の際に熔融液、単結晶界面において生じる単結晶16中の不純物濃度 $C_s$ と熔融液13中の不純物濃度 $C_l$ との比 $C_s/C_l$ 、すなわち実効偏析係数 $K_e$ が1でないことに起因して生じる。例えば $K_e < 1$ の場合では、単結晶16が成長するに伴って熔融液13中の不純物濃度がおのずと高くなっていき、単結晶16に偏析が生じるのである。

【0005】 上記不純物の偏析を抑制しながら回転引き

上げ法により単結晶16を成長させる方法として、溶解層法がある。図5は溶解層法に用いられる従来の結晶成長装置の模式的断面図であり、図4に示したものと同様に構成されたるつぼ11内の原料の上部をヒータ12にて溶解させることにより、上層に溶解層17を、また下層に固体層18を形成している。そして、引き上げ軸14の引き上げに伴って、固体層18をヒータ12にて溶解させることにより、るつぼ11内の溶解層17量を一定に維持させる（溶解層厚一定法）。この方法は特公昭34-8242号、特公昭62-880号及び実開昭60-32474号公報に開示されており、実効偏析係数 $K_e$ の値に拘らず、単結晶16の成長に伴って新たに不純物濃度の低い固体層18を溶解することにより、溶解層17中の不純物濃度 $C_l$ を低減させている。

【0006】 また、意図的に溶解層17の液量を変化させることにより、引き上げ中に不純物を添加することなく溶解層17中の不純物濃度 $C_l$ を一定に保つ方法（溶解層厚変化法）が特開昭61-250691号、特開昭61-250692号及び特開昭61-215285号公報に開示されている。

【0007】 ところで、上記した溶解層法における偏析軽減の原理は、最初にるつぼ11内に充填される結晶用原料の重量（初期充填量）を1とし、原料上面から計った重量比 $x$ の位置における不純物濃度を $C_r(x)$ と表わすことにより、図7～図10に示すような一次元モデルで説明することができる。この際、初期充填量1に対する結晶引き上げ率を $f_1$ 、熔融液の重量比を $f_l$ 、下部固体率を $f_0$ 、 $f_0 = f_1 + f_l$ とおくと次式（数1）のごとく定義される。

## 【0008】

## 【数1】

$$f_0 + f_1 = f_1 + f_l + f_1 = 1$$

【0009】 なお、CZ法等の回転引き上げ方法では原料として高純度多結晶が用いられることが多いが、まず、より一般的に原料中の不純物濃度 $C_r \neq 0$ の場合を説明する。また図において左方をるつぼ11上面側とする。

【0010】 図7は結晶用原料をるつぼ11内に充填した直後の状態を示し、 $f_0 = 1$ である。図8は図7の結晶用原料が原料上面から $f_1$ だけ溶解され、それに不純物を添加した初期溶解終了時の状態を示している。ここで $C_0$ は初期熔融液中の不純物濃度であり、 $f_0 = f_1$ である。図9は結晶引き上げ中の変化を示している。溶解された結晶用原料上面から $f_1$ だけ結晶を引き上げると、下部固体層の結晶用原料は溶解されて $f_l$ になる。ここで $C_l$ は熔融液中の不純物濃度であり、 $C_r$ は下部固体層の不純物濃度である。そして、 $f_1$ からさらに $\Delta f_1$ だけ結晶を引き上げる間に $C_r \cdot \Delta f_1$ だけ不純物を添加した場合、 $f_l$ は $f_l + \Delta f_l$ に、 $C_l$ は $C_l + \Delta C_l$ に、 $f_0$ は $f_0 + \Delta f_0$ に変化する。 $C_s$ は結晶中

の不純物濃度である。この際、変化前の $C_L$ 、 $C_s$ 及び  
変化後の $C_s$ 、 $C_L + \Delta C_L$ 、すなわち図中Aで示す傾  
域の不純物量は一定である。これにより次式(数2)が\*

$$C_L \cdot f_L + C_s \cdot \Delta f_s + C_P \cdot \Delta f_o$$

$$= C_s \cdot \Delta f_s + (C_L + \Delta C_L) \cdot (f_L + \Delta f_L)$$

【0012】但し、

【0013】

【数3】

$$C_s = K_e \cdot C_L$$

但し、 $K_e$ ：実効偏析係数

\*成立する。

【0011】

【数2】

※【0014】であるので、これを(数2)式に適用し、  
(数2)式中の2次の微小項を省略すると、次の(数  
4)式が得られる。

10 【0015】

【数4】

$$f_L \cdot \frac{dC_L}{df_s} + (K_e + \frac{df_L}{df_s}) \cdot C_L = C_s + C_P \cdot \frac{df_o}{df_s}$$

【0016】(数4)式より、例えば理想的な場合とし  
て $C_P = 0$ とし、結晶中の不純物濃度 $C_s$ を以下のごと  
く算出すると、その偏析が求められる。すなわち、通常  
のCZ法の場合は $f_o = 0$ 、 $\Delta f_L + \Delta f_s = 0$ 、 $C_s$   
 $= 0$ より

【0017】

【数5】

$$(1 - f_s) \cdot \frac{dC_L}{df_s} + (K_e - 1) \cdot C_L = 0$$

【0018】これを(数3)式に代入すると、

【0019】

【数6】

$$C_s = K_e \cdot C_o \cdot (1 - f_s)^{K_e - 1}$$

【0020】となる。

【0021】同様にして溶融層法の場合は $dC_L/df_s$   
 $= 0$ 、 $C_P = 0$ とすると、(数4)式により、

【0022】

【数7】

$$C_s = (K_e + \frac{df_L}{df_s}) \cdot C_L$$

【0023】となり、これが無偏析引き上げを実現する  
ための条件である。これを溶融層厚一定法に適用した場  
合は $df_L/df_s = 0$ であることから、

【0024】

【数8】

$$C_s = K_e \cdot C_L = K_e \cdot C_o$$

【0025】が得られ、この不純物量 $C_s$ を連続的に添  
加することにより、無偏析条件が実現される。また、溶  
融層厚変化法に適用した場合は、不純物の連続添加を行  
なわないので $C_s = 0$ であり、(数7)式より

【0026】

【数9】

$$\frac{df_L}{df_s} = -K_e$$

【0027】が満足されるように結晶引き上げに伴って  
20 溶融層厚を変化させることにより、無偏析条件が実現さ  
れる。

【0028】図10は引き上げ終了時の分布を示すもの  
である。溶融層厚一定法では、溶融層17下の固体層1  
8が全部溶融して $f_o = 0$ となった後は、無偏析条件が  
成立せず、(数6)式に従って偏析が生じる。一方、溶  
融層厚変化法では初期溶融率を $f_{L0}$ とすると、(数9)  
式より

【0029】

【数10】

$$f_L = f_{L0} - K_e \cdot f_s$$

【0030】となる。

【0031】これら溶融層法においては、溶融層の厚み  
の制御はヒータ12の発熱長、るつぼ11の深さ及びヒ  
ータ12の外側に周設され、るつぼ11下部の熱移動を  
促進する保温筒(図示せず)の形状及び材質を予め適切  
に選択することにより行なわれる。

【0032】

【発明が解決しようとする課題】ところで従来の溶融層  
法においては、上記したようにるつぼ11下部に固体層  
40 18が存在するため、CZ法に比べてるつぼ11と溶融  
層17との接触面積が少なく、引き上げた単結晶16に  
取り込まれる酸素濃度が低いという課題があった。また  
単結晶16の酸素濃度の制御も非常に困難であった。単  
結晶16に取り込まれる酸素濃度の制御は、単結晶16  
の機械的強度を向上させ、またウェハの素子活性領域か  
ら重金属等の汚染物質を除去する上で非常に重要である  
ことが知られており、従って溶融層法における単結晶1  
6の酸素濃度の制御は大きな課題となっていた。

【0033】本発明は上記した課題に鑑みてなされたも  
50 のであり、単結晶に取り込まれる酸素濃度が高くなるよ

5

うに酸素濃度を制御することができる結晶成長装置を提供することを目的としている。

【0034】

【課題を解決する為の手段】上記した目的を達成するために本発明に係る結晶成長装置は、石英製の内層容器と該内層容器を保持する黒鉛製の外層保持容器とから構成され、前記内層容器内に結晶用原料が充填されるつぼを備えた結晶成長装置において、前記外層保持容器の内表面に凹凸が形成されていることを特徴としている。

【0035】

【作用】一般に、引き上げ単結晶中に取り込まれる酸素濃度は、るつぼの回転数、熔融層厚等により制御されるが、前述したように熔融層法においては熔融液の下部に固体層が存在しているため、酸素供給源であるるつぼの内表面、つまり石英製の内層容器の内表面と熔融液との接触面積が通常のCZ法に比べて小さくなり、従って引き上げ単結晶中の酸素濃度も低くなる。本発明者らは種々検討した結果、熔融層厚と引き上げ単結晶中の酸素濃度との間には強い相関関係があり、石英製の内層容器の内表面と熔融液との接触面積を大きくすると、単結晶中の酸素濃度が上昇することを見出した。この接触面積を大きくするためには、固体層厚を減らし、熔融層厚を増やす方法が考えられるが、熔融層及び固体層厚を変えると引き上げ単結晶の軸方向電気抵抗率分布に影響を与えるため、この方法は望ましくない。

【0036】一方、シリコン等の単結晶の引き上げに用いる石英製の内層容器は、1650度前後で軟化することが知られており、また軟化点以下の温度でも高温で保持すると変形することが知られている。従って、通常の単結晶の引き上げに際しては、この内層容器の変形を防止するために内層容器の外側に黒鉛製の外層保持容器を嵌合している。

【0037】本発明に係る結晶成長装置によれば、この外層保持容器の内表面に凹凸が形成されているので、内層容器に充填された結晶用原料を溶解している間に前記内層容器がその熱により変形し、内層容器にも前記外層保持容器の内表面と同様の凹凸が形成される。従って、同じ熔融層厚でも内層容器の内表面と熔融液との接触面積が大きくなり、引き上げた単結晶に取り込まれる酸素濃度が増大する。また前記外層保持容器の内表面の凹凸の形成具合を制御することによって、引き上げた単結晶に取り込まれる酸素濃度が制御されることとなる。

【0038】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る結晶成長装置の実施例を図面に基いて説明する。なお、従来例と同一機能のものについては同一の符号を付すこととする。

【0039】図1は本発明に係る結晶成長装置の一実施例を示した模式的断面図であり、図中24はチャンバを示している。チャンバ24は軸長方向を垂直とした略円筒状の真空容器24aにより形成されており、チャンバ

6

24は図示しない水冷機構により水冷されている。チャンバ24の略中央位置にはるつぼ21が配設されており、るつぼ21は、有底円筒形状の石英製の内層容器11aと、この内層容器11aの外側に嵌合されると共に、図2に示したような内表面に凹凸25が形成された有底円筒形状の黒鉛製の外層保持容器21bとから構成されている。本実施例では例えば直径が16インチ、高さが14インチの外層保持容器21bを用いることができ、凹凸25は例えば図2に示したような最大深さ10mmの三角形の溝を縦方向に刻設することによって形成される。この場合、外層保持容器21bの内表面積は、同じ大きさを有する図6に示した従来形状の外層保持容器11aの約2倍となる。また外層保持容器21bには一体式と分割式とがあるが、本実施例では一体式のものを示している。このるつぼ21の外層保持容器21bの底部には、るつぼ21を回動並びに昇降させるるつぼ支持軸19が設けられており、るつぼ21の外周には、抵抗加熱式ヒータ等で構成され、かつ短い発熱長、例えば90mm程度の発熱長を有するヒータ12が配設されている。そして例えば熔融層法においては、このヒータ12とるつぼ21との相対的な上下方向への位置調節によって、るつぼ21内の熔融層17、固体層18のそれぞれの厚さが調節されるようになっている。またヒータ12の外側には、保温筒22が周設されている。

【0040】一方、るつぼ21の上方には、チャンバ24の上部に連設形成された小形の略円筒形状のプルチャンバ23を通して引き上げ軸14が回動並びに昇降可能に吊設されており、引き上げ軸14の下端には、種結晶15が装着されている。そして、種結晶15の下端を熔融層17中に浸漬した後、これを回転させつつ上昇させることにより、種結晶15の下端から単結晶16を成長させていくようになっている。

【0041】上記したようにこの結晶成長装置においては、るつぼ21の外層保持容器21bの内表面に凹凸25が形成されているので、石英製の内層容器11aに充填された結晶用原料の溶解中に内層容器11aがその熱により変形し、内層容器11aにも外層保持容器21bの内表面と同様の凹凸が形成される。従って、内層容器11aの内表面と熔融液との接触面積を大きくすることができ、これに伴って引き上げた単結晶16に取り込まれる酸素濃度を高くすることができる。また外層保持容器21bの内表面の凹凸25の形成具合により、上記接触面積を制御することができるので、外層保持容器21bの内表面の凹凸25の形成具合を制御することによって引き上げた単結晶16に取り込まれる酸素濃度を制御することができる。さらに固体層18は熔融層17より比重が小さいが、内層容器11aの内表面の変形によって固体層18が係止されるため、単結晶16引き上げ中における固体層18の浮上を防止することができる。従って、この結晶装置によれば品質がより向上した単結晶

16を製造することが可能となる。

【0042】以下に、より具体的な例として上記結晶成長装置を用い、熔融層法によりシリコンの単結晶16を成長させた場合を説明する。まず、黒鉛製の外層保持容器21bに石英製の内層容器11aを嵌合したるつぼ21内に結晶用原料としてシリコンの多結晶65kgを充填し、チャンバ24内を10TorrのAr雰囲気にした後、ヒータ12のパワーを100kW程度にして全ての結晶用原料を熔融する。次にヒータ12のパワーを70kW程度にし、熔融液下部に固体層18を成長させ、安定させ

る。その後、種結晶15の下端を熔融層17に浸漬し、るつぼ21及び引き上げ軸14を、るつぼ21の回転/引き上げ軸14の回転=1rpm/10rpmの比で同方向に回転させつつ、6インチの単結晶16を引き上げる。

【0043】図3は本実施例に係る結晶成長装置及び従来の結晶成長装置をそれぞれ用い、上記操作により単結晶16を引き上げたときの単結晶化率と酸素濃度との関係を示したグラフであり、図中実線は本実施例に係る結晶成長装置の場合、破線は従来の結晶成長装置の場合をそれぞれ示している。

【0044】図3より明らかなように従来の結晶成長装置では、いずれの単結晶化率においても酸素濃度が $1.0 \sim 1.1 \times 10^{17}$  (/cm<sup>3</sup>)と低レベルであるのに対し、本実施例に係る結晶成長装置では、いずれの単結晶化率においても酸素濃度が $1.5 \sim 1.6 \times 10^{17}$  (/cm<sup>3</sup>)と高く、引き上げ単結晶中の酸素濃度が大幅増大したことがわかる。このことから、るつぼ21の外層保持容器21bの内表面に凹凸25を形成し、内層容器11aを変形させて内層容器11aの内表面と熔融液との接触面積を大きくすることは、単結晶16に取り込まれる酸素濃度を高める上で有効であり、かつ外層保持容器21bの内表面の凹凸25の形成具合を制御して上記接触面積を制御することは、単結晶16に取り込まれる酸素濃度を制御する上で有効であることが確認される。

【0045】なお、上記実施例においては熔融層法を用いて単結晶を成長させる場合について述べたが、CZ法を用いて単結晶を成長させる場合にも適用することができる。また上記実施例においては、シリコン単結晶を成

長させる場合について述べたが、シリコン以外の半導体単結晶の引き上げにも適用可能である。

【0046】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明に係る結晶成長装置にあつては、外層保持容器の内表面に凹凸が形成されているので、結晶用原料の熔融時に内層容器が変形してその内表面積が大きくなることによって、内層容器の内表面と熔融液との接触面積を大きくすることができ、単結晶に取り込まれる酸素濃度を高くすることができる。また、外層保持容器の内表面の凹凸の形成具合を制御することによって、引き上げた単結晶に取り込まれる酸素濃度を制御することができる。さらに内層容器の変形により、熔融層法においては単結晶引き上げ中における固体層の浮上を防止することができたため、品質がより向上した単結晶を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る結晶成長装置の一実施例を示す模式的断面図である。

20 【図2】本発明に係る結晶成長装置の外層保持容器の一例を概略的に示した断面図である。

【図3】本実施例に係る結晶成長装置及び従来の結晶成長装置をそれぞれ用い、単結晶を引き上げたときの単結晶化率と酸素濃度との関係を示したグラフである。

【図4】CZ法に用いられる従来の結晶成長装置の模式的断面図である。

【図5】熔融層法に用いられる従来の結晶成長装置の模式的断面図である。

30 【図6】従来の結晶成長装置の外層保持容器の一例を概略的に示した断面図である。

【図7】～

【図10】熔融層法の原理を示す説明図である。

【符合の説明】

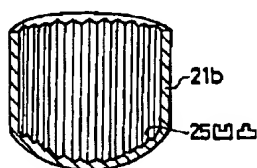
11a 内層容器

21 るつぼ

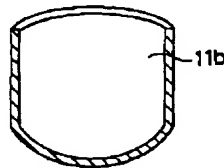
21b 外層保持容器

25 凹凸

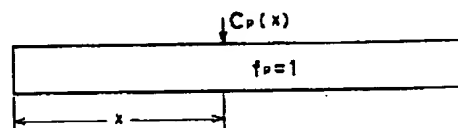
【図2】



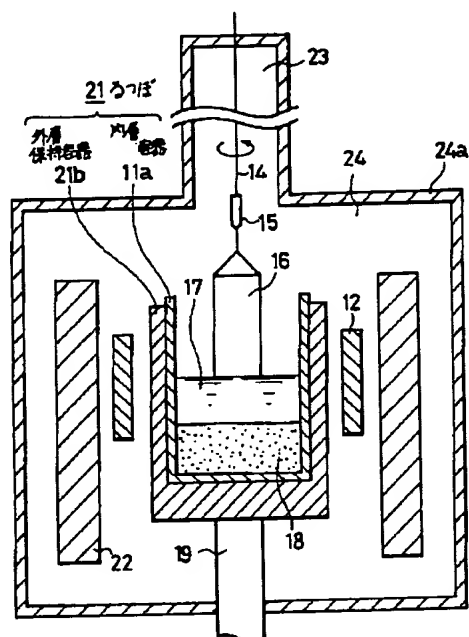
【図6】



【図7】

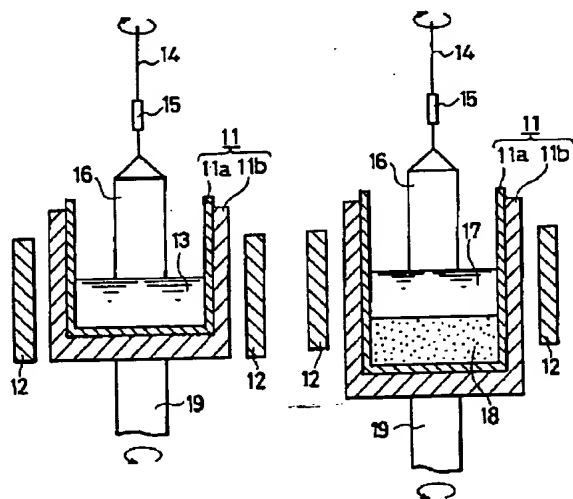


【図1】

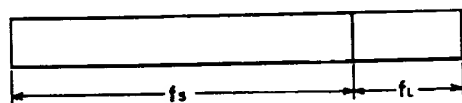


【図4】

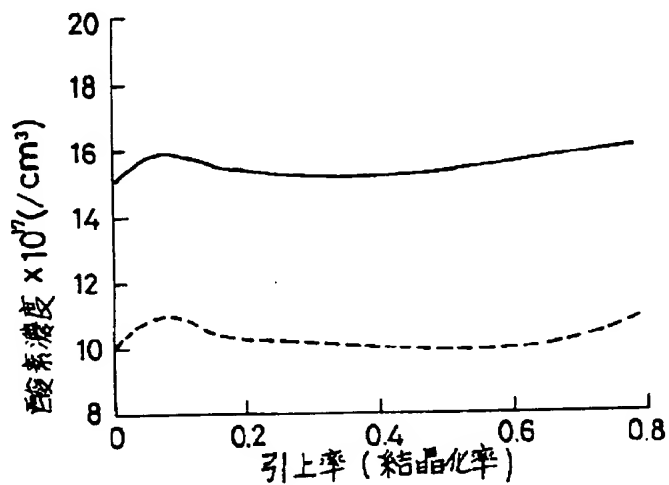
【図5】



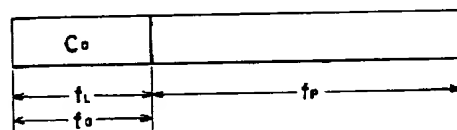
【図10】



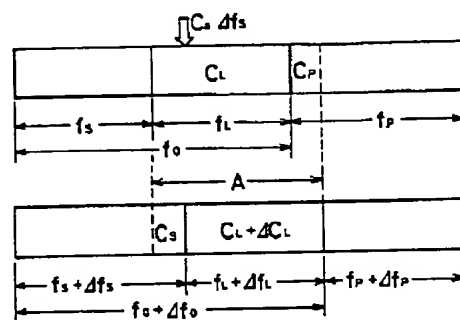
【図3】



【図8】



【図9】



## フロントページの続き

(72)発明者 藤原 秀樹

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 稲見 修一

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
住友金属工業株式会社内